

平成 30 年 5 月 19 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03771

研究課題名(和文)有機無機ペロブスカイト太陽電池の単一粒子反応観測

研究課題名(英文)Single-particle reaction observation of organic-inorganic perovskite solar cells

研究代表者

立川 貴士 (Tachikawa, Takashi)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・准教授

研究者番号：20432437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイトの単一粒子発光観測を行い、太陽電池特性に大きく影響する電荷キャリアダイナミクスの機構を明らかにした。まず、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子について、サイズ減少による発光ピークの短波長シフトを確認し、量子閉じ込め効果が発現することを示した。次に、多色化への応用が期待されるハロゲン交換反応のその場観測を行った。発光スペクトルおよび寿命測定から、交換初期の混合型ペロブスカイトでは、電子が熱平衡となっているのに対し、正孔は表面のヨウ素リッチ領域に捕捉されることがわかった。また、組成が $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ の過渡種が生成し、その寿命はハロゲン欠陥との反応によって決定されることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Using single-particle photoluminescence (PL) imaging and spectroscopy, we have studied the size and composition-dependent photo-charge dynamics. From the PL spectra and the corresponding TEM images, it was found that smaller particles, especially less than 10 nm, exhibited quantum confinement effect. Spectral and lifetime analyses of PL revealed that the photogenerated electrons were equilibrated between the inner bulk $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and the outer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ domains with $0 < x < 1$ during halide exchange reaction, while stationary holes resided at $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ domains. Moreover, emission signals appeared with a duration of several dozen milliseconds. These are attributable to the PL from individual nanometer-scale iodide-rich domains with $x = 2$, and their lifetimes are suggested to be limited by reaction with diffusing halide vacancies. Our findings will help to understand the operating principle of perovskite-based devices and facilitate their applications.

研究分野：光化学

キーワード：有機無機ペロブスカイト 単一粒子分光 電子移動 ナノ粒子 フォトルミネッセンス 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーを電氣的エネルギーに変換することができる太陽電池は、更なる実用化へ向け、より一層の高効率化・低コスト化が望まれている。そのような中、有機無機ハイブリッド構造のハロゲン化鉛系ペロブスカイトを用いた全固体太陽電池のエネルギー変換効率が近年急速に向上し、シリコン太陽電池に迫る 15% を超える効率に届いている。

ペロブスカイトは可視光を吸収し、透明電極基板上的の半導体ナノ粒子(主に、二酸化チタン(TiO_2))に電子を注入する色素増感剤としての役割と、正孔をカウンター電極まで輸送する正孔輸送層としての役割を合わせ持つ。近年では、電子受容体としては機能しない酸化アルミニウム(Al_2O_3)のナノ粒子薄膜を TiO_2 の代わりに用いた場合でも高い変換効率が得られており、従来の色素増感太陽電池とは異なる新しいタイプの太陽電池として注目されている。したがって、ペロブスカイト太陽電池の動作原理を理解するためには、異種・同種材料間における界面電荷移動機構を明らかにする必要がある。さらに、重大な欠点である水分との接触による性能劣化が電荷移動過程にどのように影響しているのかを明らかにすることができれば、実用化へ向けて大きく前進させる糸口となり得る。

近年、時間分解発光・吸収分光測定の結果から、ペロブスカイトにおけるキャリア拡散長が 100 nm に達すると報告された。一方、実際の試料は、半導体ナノ粒子薄膜の不均一な表面・細孔構造のため、ペロブスカイトの結晶(もしくはドメイン)サイズは幅広く分布していることが予想される。さらに、ナノメートルサイズの微粒子は一般に比表面積が大きいため、格子欠陥や外部環境の影響を受けやすく、また、いわゆる量子サイズ効果が現れるサイズ領域でもあり、バルク材料とは大きく異なる特異な反応性を示す可能性がある。そのため、従来のバルク試料を対象とした測定法では、粒子の組成、サイズ、形状など、反応速度に影響しうる因子が平均化されてしまう上、観測結果が試料の均質性に大きく依存するという問題点があった。したがって、究極的には、反応過程を単一粒子レベルで観測できる分光法を用いた機構的研究が強く望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、上記問題を克服するために、ナノメートルサイズのハロゲン化鉛系ペロブスカイトに着目し、それらの発光挙動を単一粒子レベルで観測する。特に、単一分子や単一ナノ粒子に特徴的なプリンキングと呼ばれる発光の明滅現象の起源を明らかにするとともに、その定量的解析から、ペロブスカイト内部および異種材料との界面における電荷キャリアの拡散・捕捉・反応過程の機

構解明を図る。本研究により、ペロブスカイト太陽電池における最適な界面構造の構築につながる基盤知識を獲得できるものと確信する。

3. 研究の方法

(1) ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの合成と構造・光特性評価

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子は、前駆体である PbBr_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のジメチルホルムアミド(DMF)溶液をジエチルエーテルに滴下することで合成した。マイクロメートルサイズの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶は、 PbBr_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ を溶かした DMF 溶液にトルエンをゆっくり滴下することで合成した。遠心分離による精製後、走査型および透過型電子顕微鏡(SEM および TEM)、粉末 X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)などによる構造解析を行った。定常状態吸収・蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定から、合成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子のバンドギャップ、発光量子収率、発光寿命などの吸収・発光特性を定量的に評価した。

2. 単一粒子発光観測

得られたペロブスカイト粒子の分散液を TEM グリッドの酸化シリコン膜上もしくはカバガラス上にスピンコートした。

蛍光観察には倒立型蛍光顕微鏡(Nikon, Ti-E)を用いた。励起光には 405 nm および 556 nm の CW レーザーを用い、ダイクロイックミラーを使用して試料に照射した。ナノ粒子からの発光は 100 倍の油浸対物レンズ(Nikon, CFI Plan Apo 100x, NA = 1.45)によって集光し、458 nm のロングパスフィルターを通した後、EMCCD カメラもしくはカラー CCD カメラ、CCD カメラを備えたスペクトログラフにより測定した。時間分解発光測定には、405 nm のピコ秒パルスレーザーを用い、検出器にはアバランシェフォトダイオードを用いた。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイトの単一粒子発光挙動

ペロブスカイト界面におけるトラップ準位が電荷移動に及ぼす影響は十分に解明されていない。そこで、本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子を新規に合成し、自作の蛍光顕微鏡システムを用いた単一粒子発光観測を行った。

図 1 に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の単一粒子発光像と発光強度の時間変化を示す。ミリ秒から秒のタイムスケールの on および off time を有する発光の明滅(プリンキング)現象が観察された。同一粒子の TEM 観察から、発光は単一のナノ粒子由来であることを確認している。発光プリンキング現象は、CdSe 量子ドットなどの半導体ナノ粒子においても観測されており、電荷キャリアが表面欠陥に捕捉されることに起因していると考えられている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子についても同様に、

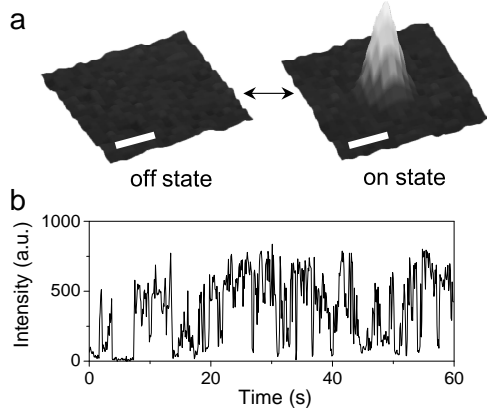


図 1. (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の単一粒子発光像. スケールバーは 500 nm. (b) 発光強度の時間変化.

表面欠陥による電荷捕捉がプリンキング現象を引き起こしていると推測される。

また、単一粒子発光スペクトル測定の結果と TEM 像との対応から、サイズ減少による発光ピークの短波長シフトが確認された。この結果は、有機無機ペロブスカイト材料でも量子閉じ込め効果が発現することを示している。

主な電荷捕捉サイトとして、Br 欠陥によって生じた不飽和の Pb 原子が考えられる。そこで、ルイス塩基であるピリジンナノ粒子表面の Pb サイトに吸着させることで電子捕捉過程の抑制効果を検証した。その結果、ピリジン添加により、発光強度が著しく増加することがわかった。増加の割合は粒子によって大きく異なり、添加前の強度と比べ 2~100 倍であった。発光強度の増加とともに、プリンキングの頻度も減少したことから、Pb サイトへの断続的な電子捕捉がプリンキングの起源であると結論付けた。

また、長時間の照射によっても発光強度が著しく増加することがわかった（フォトアクティベーションと呼ぶ）。興味深いことに、発光強度はステップ状に増大した。観測されたステップ数の解析から、1 粒子あたり数個程度の欠陥サイトが存在していることが示唆された。この数は直径が 10 nm の粒子では

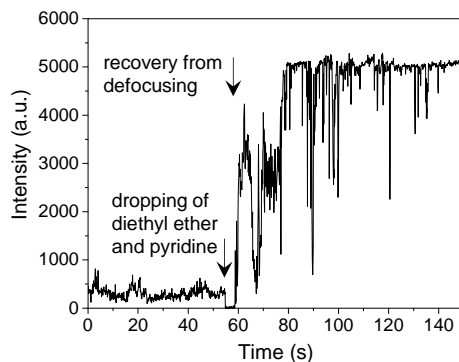


図 2. 発光強度の時間変化におけるピリジンの添加効果.

$1.9 \sim 7.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の欠陥密度に対応している。また、たった一つでもトラップが存在すると発光強度は著しく減少することがわかった。

フォトアクティベーションで観測された単一欠陥サイトに起因する段階的な発光の変化は、単一粒子観測によってはじめて得られる結果であり、単一粒子観測が太陽電池材料の研究における有効な手段であることを示している。粒子表面のトラップサイトは高効率で電子を捕捉するが、照射やキャッピング剤によってトラップサイトを不活性化し、電荷キャリアの無輻射失活過程を抑制できることがわかった。トラップサイトの解消はデバイスの性能向上には欠かせない研究課題であるが、ペロブスカイトを合成した後にトラップサイトを不活性化できる上記の方法は非常に有用な方法といえる。

(2) ハロゲン交換反応の顕微発光観測

ハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池は近年エネルギー変換効率が急速に向上し、最近では 20% を超えた例も報告されている。一方で、界面構造が不均一であることから、その動作原理には未だ不明な点が多い。そこで、ペロブスカイト太陽電池における多色化や高効率化において重要なハロゲン交換過程に関する研究を行った。

ハロゲン交換反応における発光の変化をイメージングするために、カラー CCD カメラを用いたその場観察を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液をヘプタン中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶に加えたときの発光変化を観測した。反応溶液を加える前は結晶全体から緑色の強い発光が見られたが、反応溶液を滴下すると緑色の発光が急速に減少し、非常に弱い発光が観測された。さらに反応が進むと、暗くなった結晶上に赤色の輝点が観測された。赤色の輝点は突発的な発光を示し、徐々に増えながら最終的には結晶全体を覆った。赤色の突発的な発光は、過渡的に生成した化学種からの発光と考えられる。

次に、カラー CCD カメラで観測された発光の変化を詳細に調べるために、蛍光顕微鏡下で発光スペクトル測定を行った。図 3 に発光ピーク強度の時間変化とある 4 点での発光スペクトルを示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液を加える前は 540 nm に発光が見られたが、反応溶液を滴下すると発光強度が急激に減少した。この時発光スペクトルの形状とピーク位置に変化は見られなかった。さらに発光強度が減少した直後には 644 nm に新たな発光ピークが観測された。この発光ピークは強度を増しながらレッドシフトしていき、最終的には 700 nm までピークシフトが見られた。

発光ピークとハロゲン組成の対応関係より、640 nm のピークは $x \sim 1$ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ に対応していることがわかった。 $0 < x < 1$ からの発光が観測されなかったのは、結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x < 1$) と結晶内部の

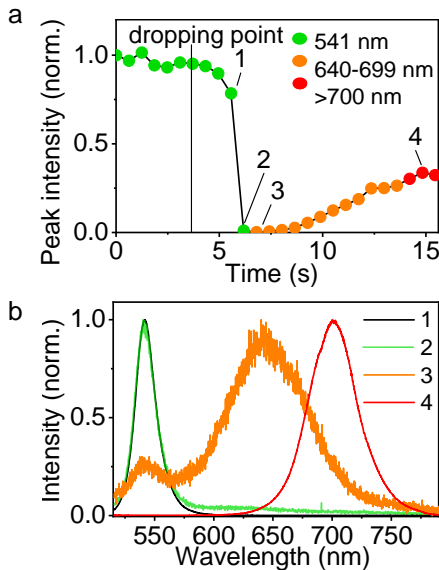


図 3. (a) 発光ピーク強度の時間変化. データポイントの色はピーク波長によってわけた. (b) (a)中の数字で示した4つの点での発光スペクトル.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の伝導帯のエネルギー差が小さいために電子が熱平衡状態にあり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x < 1$) において再結合が起こらないためと考えられる。

蛍光寿命測定において、反応直後では反応前に比べて非常に早い発光の減衰が見られた。このことは表面に吸着したヨウ素イオンへの正孔移動、あるいは結晶構造変化に伴い生成した欠陥に電荷のトラップが起こっていることを示している。さらに反応が進むと、発光の立ち上がり成分が観測された。XPS を用いた深さ方向分析を行うと、結晶表面から 25 nm の深さまでにのみヨウ素イオンが検出された。このことから、臭素体のペロブスカイト結晶の周りに薄いヨウ素体のペロブスカイト層が形成されており、この内部の臭素体から表面のヨウ素体への長距離電荷移動が起こっていることがわかった。立ち上がりの時定数は、励起レーザーの強度を増加するに伴い、大きくなった。また、パルス

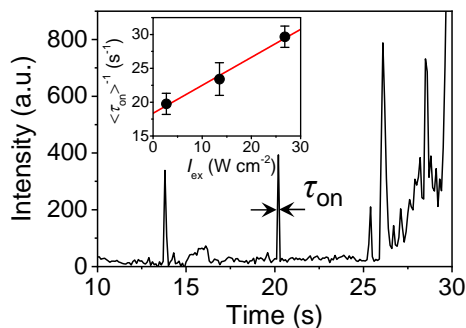


図 4. バースト発光を示す発光強度の時間変化. 挿入図は平均寿命の逆数と励起光強度の関係を示している.

間隔を長くすると、立ち上がり成分が消失することがわかった。次元拡散モデルに基づくシミュレーションの結果、表面に捕捉された正孔が生成するバンド曲がりが必要な役割を果たしていることが示された。

臭素体からの発光をカットして発光観察 (663 nm 以上) を行うことで、過渡種からの突発的な発光 (バースト) が観測された。バーストの発光時間の分布を調べると指数関数的な分布が見られ、単一指数関数により解析を行った結果、過渡種の平均寿命は約 30 ms と決定された。発光スペクトル測定において 700 nm より長波長側にピークが見られたことから、1/Br がおよそ 2 のペロブスカイトが生成していることと考えられる。さらに、励起光強度依存性を調べると、光励起に依存しない寿命 (56 ms) が存在することがわかった。この寿命は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ と欠陥の拡散律速反応によって決定されると推測され、その反応速度を見積もると $k_d = 10 \sim 70 \text{ s}^{-1}$ になり、実験データ ($1/(56 \text{ ms}) = 18 \text{ s}^{-1}$) とよく一致することがわかった。

過渡種からのバースト状発光のスペクトル測定において、増幅自然放出 (ASE) に起因すると考えられる発光ピークが観測された。736 nm にピークを有するブロードな発光帯に加え、756 nm に線幅が狭い (7.6 nm) ピークが観測された。ペロブスカイトにおいて ASE が起こることは報告されているが、発生には高密度の電荷キャリアの生成が必要であり、一般に高強度のパルスレーザーが用いられる。バーストのスペクトル測定には 405 nm の CW レーザーを用いており、その光子密度はおよそ $10^{19} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で、ASE が起こるために必要な光子密度 ($10^{22} \sim 10^{26} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) には達していない。しかしながら、過渡種の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ ドメインは周囲の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x < 2$) よりもヨウ素リッチであるために、周囲の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ もしくは内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から電荷キャリアを集めることができると考えられる。そこで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ ドメインから 100 nm^2 の範囲内の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から電荷キャリアが集まると考えると、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ ドメインでの光子密度はおよそ $10^{23} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に達し、ASE が起こるための条件を満たすことがわかった。

一連の研究により、ハロゲン交換反応のその場観察によって電荷キャリアダイナミクスとイオンダイナミクスが密接に関係していることが明らかになった。得られた実験および解析結果は、ハロゲンイオンの濃度勾配を利用した高効率な電荷キャリア抽出が実現できることを示しており、ヘテロバンド構造の設計に有用な知見を与える。これらの成果は、ペロブスカイト太陽電池をはじめ、LED やレーザーなどへの応用開発においても有益であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(3) 連携研究者
該当なし

[雑誌論文](計6件)

T. Tachikawa, I. Karimata, Y. Kobori, Surface Charge Trapping in Organolead Halide Perovskites Explored by Single-Particle Photoluminescence Imaging, Journal of Physical Chemistry Letters, 査読有, 6, 2015, 3195-3201.

DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01566

I. Karimata, Y. Kobori, T. Tachikawa, Direct Observation of Charge Collection at Nanometer-Scale Iodide-Rich Perovskites during Halide Exchange Reaction on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, Journal of Physical Chemistry Letters, 査読有, 8, 2017, 1724-1728.

DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00482

(4) 研究協力者
該当なし

[学会発表](計29件)

立川 貴土、有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトにおけるハロゲン交換反応ダイナミクス、第35回固体・表面光化学討論会、2016年11月21日、室蘭工業大学(北海道・室蘭市)

立川 貴土、有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイトナノ粒子の発光プリンキング挙動、2015年光化学討論会、2015年9月9日、大阪市立大学(大阪府・大阪市)

立川 貴土、有機-無機ペロブスカイトナノ粒子の合成と単一粒子発光挙動、ナノ学会第13回大会、2015年5月11日、東北大学(宮城県・仙台市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.kobe-u.ac.jp/staff/Tachikawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立川 貴土 (TACHIKAWA, Takashi)

神戸大学・分子フォト研究センター・准教授

研究者番号: 20432437

(2) 研究分担者

該当なし